

GAS AND LIQUID PERMEABLE ELECTRODE MATERIAL

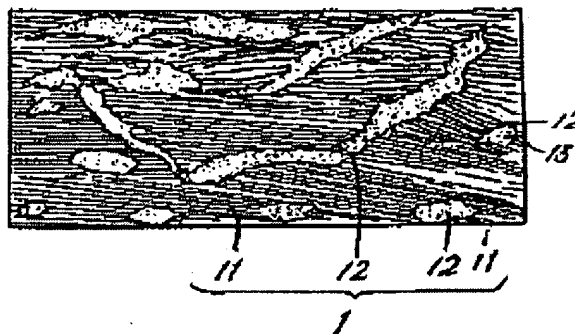
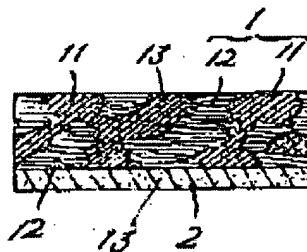
Patent number: JP61276987
Publication date: 1986-12-06
Inventor: TORIKAI EIICHI; KATO HIROSHI; KOMADA ICHIRO
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN;; JAPAN GORE TEX INC
Classification:
- **International:** C25B11/04
- **European:**
Application number: JP19850118934 19850603
Priority number(s): JP19850118934 19850603

Report a data error here

Abstract of JP61276987

PURPOSE: To form an electrode material having excellent strength and high performance by adhering and uniting a liquid permeable film material formed by incorporating the powder of a conductive material into the micro-nodular parts of a porous film material and a porous conductive material having rigidity to one body.

CONSTITUTION: Fine fibers 12 are formed like cobwebs among the micro-nodular parts 11 of the porous film material 1 consisting of a polytetrafluoroethylene resin. The powder 13 of the conductive material is incorporated into the parts 11 and is subjected to a compressing treatment to form the liquid permeable film material 11. The material 1 and the porous laminar body 2 having the rigidity higher than the rigidity of the material 1 and contg. the powder of the conductive material are superposed, then both materials are adhered and united to one body by pressurizing, heating etc. The resulted permeable material provides an excellent service life when applied to a diaphragm system between electrodes, an electrode to be used for an electrochemical cell system, etc.



BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-276987

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月6日

C 25 B 11/04

8520-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ガス及び液透過性電極用材料

⑮ 特 願 昭60-118934

⑯ 出 願 昭60(1985)6月3日

⑰ 発 明 者 鳥 養 栄 一 八尾市東久宝寺3-9-20

⑱ 発 明 者 加 藤 博 岡山県和気郡吉永町南方123番地 ジャパンゴアテックス
株式会社岡山工場内⑲ 発 明 者 駒 田 一 郎 岡山県和気郡吉永町南方123番地 ジャパンゴアテックス
株式会社岡山工場内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉑ 復代理人 弁理士 白川 一

㉒ 出 願 人 ジャパンゴアテックス 東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号
株式会社

㉓ 代 理 人 弁理士 白川 一

明 細 書

産業上の利用分野

1. 発明の名称

ガス及び液透過性電極用材料

電極間の隔膜システムや電気化学的セルシステムなどに用いられる電極用材料。

2. 特許請求の範囲

従来の技術

素材組織が多数の微小結節部を有しそれら微小結節部間に無数の微細繊維をくもの巣状に形成して立体的に連結され、しかも前記微小結節部相互が一部において接触又は連続化された状態のポリテトラフルオロエチレン樹脂による多孔質膜材であり、又少なくとも前記微小結節部に導電性物質粉末を含有した液透過性膜材と適当な剛性を有する導電性多孔質材を接合支持させたことを特徴とするガス及び液透過性電極用材料。

固体ポリマー電解質セルは古くから公知であり、燃料電池、水の電気分解による水素、酸素の製造、塩酸の電気分解による塩素、水素の製造およびアルカリ金属ハロゲン化物の電気分解によるハロゲン水素およびアルカリ金属水酸化物の製造などに用いることが提案されている。

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

本発明はガスおよび液透過性電極用材料に係り、水、水溶液の電気分解、燃料電池等の電気化学的セルシステムなどに用いられる新規な電極用材料を提供しようとするものである。

固体ポリマー電解質として作用するカチオン交換膜に接合される電極は代表的に白金族金属のような導電性で且つ非受動型化材料がポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEという)などのバインダーによりイオン交換膜の表面に結合させるが、その結合方法は触媒粒子およびバインダーを熱プレスするような方法で行われる。例えば食塩電解の場合において、アノードはルテニウムおよびチタンの混合酸化物粒子、好ましくは更にイリジウムを含むものより構成され、

一方カソードはグラファイト粒子に混合又は担持された白金粒子である(特開昭54-93690号など)。

又上記とは別に電気触媒物質の多孔性膜を化学的に沈着させることも知られている(特公昭56-36873、特公昭58-47471)。

発明が解決しようとする問題点

しかし上記のような従来のものにおいては夫々に問題点を有している。即ち隔膜表面に直接電極を形成させる熱プレス法によるものではその接合層を介して行われるガス及び液体の透過が適切に得られず、しかも電解槽の操業中に触媒粒子の脱落する可能性が高く、オーム損も高くなつて性能低下が大きく、耐用性も充分でない。

電気触媒物質の多孔質膜を化学的に沈着させるものでは高触媒性電極を得しめるが接合体自体の機械的強度は前者のバインダーによるものに比較して低い欠点がある。

更にこれら電極-膜接合体を実際にセルに組

(3)

料。

作用

膜材における微小結節部間の無数の微細繊維による孔隙は有効なガスおよび液体透過性を確保せしめ、しかして前記微小結節部に導電性物質粉末が含有せしめたので該導電性物質粉末の脱落が充分に低減され、又上記のような微小結節部相互が一部において接触又は連続化された状態とされていることにより電極用材料としての通電性が得られ、導電性物質の脱落がないことと相俟つて耐用性の高いものを得しめる。

上記のような膜材を適当な剛性を有する導電性多孔質材、例えば陰極給電体としてはポーラスカーボン、カーボンクロスおよびそれらのラミネート板、或いは複合サンドイッチ構造板等に接合支持させる。又陽極給電体としてはチタン、タンタル、ニオブ等の耐食性金属によるエキスパンドメタル、メッシュ、焼結体等に接合支持させる。このような構成によりソフトなクッション性を有する多孔質膜面を電極-膜接合

込んで運転する際は、一般に加温、加圧下で使用され、その際の接合体は剛性をもつた給電体又は集電体で両面から保持しつつ通電される。このため従来から使用されている給電体または集電体材であるエキスパンドメタル、メッシュ、ポーラス体、焼結体などの金属もしくはカーボン或いは金属酸化物では電極およびイオン交換膜にそれなりの破損や摩耗損傷などによる寿命低下を避け得ない。

「発明の構成」

問題点を解決するための手段

案材組織が多数の微小結節部を有しそれら微小結節部間に無数の微細繊維をくもの巣状に形成して立体的に連結され、しかも前記微小結節部相互が一部において接触又は連続化された状態のポリテトラフルオロエチレン樹脂による多孔質膜材であり、又少くとも前記微小結節部に導電性物質粉末を含有した液透過性膜材と適当な剛性を有する導電性多孔質材を接合支持させたことを特徴とするガス及び液透過性電極用材

(4)

体の電極面に向けて組立てしめ、電極面との接触面積を著しく大とし、又破損、損傷を防止して接合体の耐用性を高める。

実施例

上記したような本発明について更に説明すると、本発明においては組織の1例を略解的に第1、2図に示すようなポリテトラフルオロエチレン樹脂(以下PTFEという)に導電性粉末を混合した材料の延伸成形処理による膜材1に適当な剛性を有する導電性多孔質板状体2を接合一体化するもので、前記導電性多孔質層状体2としては多孔質のカーボン材、金属あるいは金属酸化物の焼結体などが用いられる。

前記したような膜材1は一般的に以下のような①～⑥の工程で製品化される。

- ① PTFE微粉末に導電性物質粉末と液状潤滑剤を添加したものを混練してペースト状物とする。
- ② 前記ペースト状物を圧縮、押出し、圧延の何れか1つ又は2つ以上を組合わせてシート状

(又はチューブ状、ロッド状)とする。

⑥上記成形物から液状潤滑剤を加熱、抽出などによつて除去する。

⑦次いで上記成形物に少くとも一方向の延伸又は圧延処理する。

⑧上記延伸又は圧延処理物を加熱処理(不完全又は完全焼成)する。

なお前⑥工程後に更にプレス板やロールによつて圧延又は圧縮処理し、或いは⑧工程を行つてからこのような圧延又は圧縮処理を施して製品とする。

前記⑥工程における導電性物質粉末としてはカーボンブラック、黒鉛などの炭素質粉末を用いるが、又このものに白金族の金属又は合金やそれらの酸化物を併用ないし相持させ、又ニッケルなどの電極触媒作用を有するものを採用し、更には金、タンタル、チタンなどの他の金属、それらの酸化物、ラネー金属粉末などが単体又は混合体として用いられる。又必要ならば造孔作用をなす粉末をも混入させることができ、新

(7)

ることができ、所望により補助原料としてワックスその他の撥水性を増強する材料を配合してよい。

前記⑥⑦の工程を経たものは⑧の工程によつて第1、2図に示したように微小結節部11の間に微細繊維12をくも巣状に形成し、しかも前記微小結節部11が前記のような延伸率を採つた場合において少くとも一部が相互に連結したポーラスな組織として得られる。例えば気孔率は48~97%、最大孔径は0.08~22 μm 、密度は0.18~1.15 g/cm^3 で、ガーレーナンバーは0.9秒以上、マトリックス引張強さは550 kg/cm^2 以上のものが的確に得られる。なおこのような組織は延伸処理と共に導電性物質粉末をそれなりに混入したものを圧延処理しても得られる。しかもこのようなPTFEポーラス組織体において上記延伸処理による多孔質化に際し配合された導電性物質粉末13はその大部分が微小結節部11中に集合し、微細繊維12部分に若干の部分が残つたとしてもそのファイブリル化

した造孔剤は製膜後における加熱、抽出等の工程で除去され造孔する。

前記のような導電性物質粉末等はその平均粒径が少くとも10 μm 以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10 μm 以上のものは前記⑥⑦のような工程における加工に困難性が伴い、膜材1における第1、2図のような微細繊維12の形成や気孔の大きさ調整が的確に得られなくなる。又その配合量は導電性粉末の配合され且つ製膜されたものにおける体積固有抵抗値が1.0 $\Omega\text{-cm}$ 以下となるような関係量を選び、一般的に40wt%以上となる。

ペースト状となし又これをシート状物などとするための液状潤滑剤としては前記PTFEに対し、例えば石油、ソルベントナフサ、ホワイトオイル等の液状炭化水素、エチレングリコール、グリセリン、水、酸化ポリエチレン、フタル酸エステル類などを利用することができ、その配合量は一般に18~220wt%である。

混練調整は公知のような適宜の方法で実施す

(8)

に際して微細繊維12の主たる構造部分からはじき出されてその周面に附着した状態となることが顕微鏡的観察によつて確認され、前記微小結節部11が相互に接触又は連続化された状態とされることによつて該組織における電極的導電性が確保される。微細繊維12の周面にはじき出された状態で附着した導電性物質粉末13は延伸処理後に加熱処理前又は加熱処理後に相~~互に~~適宜に加えられる圧縮処理により上記したような導電性を補助する。なおこのような圧縮処理などにより目的とする通気透液性が不足する場合にはレーザ加工や放電加工針などにより0.1~3 μm の径を有する貫通孔を設ける。

前記組織の最大孔径は0.01 μm 以上で、好ましくは0.1 μm 以上となし、透気度はガーレー数で1000秒以下となるように混入粉末の選定、製膜条件の設定又は圧延、圧縮条件を選ぶ。このような条件を満足しないものは透水圧力が高くなり、電解液や生成ガス等の浸入が円滑に行われず、膜の性能が不十分となる。

(又はチューブ状、ロッド状)とする。

⑥上記成形物から液状潤滑剤を加熱、抽出などによつて除去する。

⑦次いで上記成形物に少くとも一方向の延伸又は圧延処理する。

⑧上記延伸又は圧延処理物を加熱処理(不完全又は完全焼成)する。

なお前⑥工程後に更にプレス板やロールによつて圧延又は圧縮処理し、或いは⑦工程を行つてからこのような圧延又は圧縮処理を施して製品とする。

前記⑥工程における導電性物質粉末としてはカーボンブラック、黒鉛などの炭素質粉末を用いるが、又このものに白金族の金属又は合金やそれらの酸化物を併用ないし相持させ、又ニッケルなどの電極触媒作用を有するものを採用し、更には金、タンタル、チタンなどの他の金属、それらの酸化物、ラネー金属粉末などが単体又は混合体として用いられる。又必要ならば造孔作用をなす粉末をも混入させることができ、斯

(7)

ることができ、所望により補助原料としてワックスその他の撥水性を増強する材料を配合してよい。

前記⑥⑦の工程を経たものは⑧の工程によつて第1、2図に示したように微小結節部11の間に微細繊維12をくもの巣状に形成し、しかも前記微小結節部11が前記のような延伸率を採つた場合において少くとも一部が相互に連結したポーラスな組織として得られる。例えば気孔率は48~97%、最大孔径は0.08~22 μm 、密度は0.18~1.15 g/cm^3 で、ガーレーナンバーは0.9秒以上、マトリックス引張強さは550 Kg/cm^2 以上のものが的確に得られる。なおこのような組織は延伸処理と共に導電性物質粉末をそれなりに混入したものを圧延処理しても得られる。しかもこのようなPTFEポーラス組織体において上記延伸処理による多孔質化に際し配合された導電性物質粉末13はその大部分が微小結節部11中に集合し、微細繊維12部分に若干の部分が残つたとしてもそのファイブリル化

した造孔剤は製膜後における加熱、抽出等の工程で除去され造孔する。

前記のような導電性物質粉末等はその平均粒径が少くとも10 μm 以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10 μm 以上のものは前記⑥⑦のような工程における加工に困難性が伴い、膜材1における第1、2図のような微細繊維12の形成や気孔の大きさ調整が的確に得られなくなる。又その配合量は導電性粉末の配合され且つ製膜されたものにおける体積固有抵抗値が1.0 $\Omega\text{-cm}$ 以下となるような関係量を選び、一般的に40wt%以上となる。

ペースト状となし又これをシート状物などとするための液状潤滑剤としては前記PTFEに対し、例えば石油、ソルベントナフサ、ホワイトオイル等の液状炭化水素、エチレングリコール、グリセリン、水、酸化ポリエチレン、フタル酸エステル類などを利用することができ、その配合量は一般に18~220wt%である。

混練調整は公知のような適宜の方法で実施す

(8)

に際して微細繊維12の主たる構造部分からはじき出されてその周面に附着した状態となることが顕微鏡的観察によつて確認され、前記微小結節部11が相互に接触又は連続化された状態とされることによつて該組織における電極的導電性が確保される。微細繊維12の周面にはじき出された状態で附着した導電性物質粉末13は延伸処理後に加熱処理前又は加熱処理後に~~加えられる~~適宜に加えられる圧縮処理により上記したような導電性を補助する。なおこのような圧縮処理などにより目的とする通気透液性が不足する場合にはレーザ加工や放電加工針などにより0.1~3 mm の径を有する貫通孔を設ける。

前記組織の最大孔径は0.01 μm 以上で、好ましくは0.1 μm 以上となし、透気度はガーレー数で1000秒以下となるように混入粉末の選定、製膜条件の設定又は圧延、圧縮条件を選ぶ。このような条件を満足しないものは透水圧力が高くなり、電解液や生成ガス等の浸入が円滑に行なわれず、膜の性能が不十分となる。

チレンを液状潤滑剤として使用した外は製造例 1 と同様にして厚さ 50 μm 、最大孔径 0.4 μm の陽極用電極材料を準備した。

上記のようにして得られた両膜を、陰極多孔質材料 2 にはカーボンペーパー積層板(クレハ化学 No. 714)に熱圧着し、陽極側にはエキスパンドタンタル(桂田グレイチング社製 # 0.1 Ta 0.25-M15GF)に熱圧接したものを作成した。

ナフイオン 117(H 型)に上記したような陰陽極材を端板電極で押しつけ、陽極側に HCl 20 % の水を送つて電解した。即ちこの電解結果は次の第 1 表に示す通りであつて、従来法による黒鉛電極(黒鉛-黒鉛)で行つたものに比較し著しい電圧低下を確認することができた。

第 1 表

温度 ℃	電流密度 A/dm^2	本発明法	従来法 (黒鉛電極)
75℃	20 A/dm^2	1.25	2.45
常温	60 A/dm^2	1.42	2.90

04

薄い被膜を形成させてからこれらの面を別に準備された^{11>交換膜}膜材₁₁側にして、アルミ箔/電極材料^膜①/₁₁膜材₁₁/電極材料①/アルミ箔の順に積層し、熱プレスにより 180℃、20 秒で加熱加圧して一体化せしめ、表裏のアルミ箔を除去して本発明による^膜膜材₁₁/電極材料の接合体を得た。

このものにより前記製造例 1、2 におけると同じに水電解を行つた結果は次の第 2 表の如くである。

第 2 表

電流密度 (A/dm^2)	槽電圧(V)
20	1.60
40	1.78

「発明の効果」

以上説明したような本発明によるときは多数の微小結節部を有しそれら微小結節部間に無数の微細繊維を形成して立体的に連結され、しかも前記微小結節部間が一面において接触し

製造例 3

共凝析法により PTFE 粉末 15 部と、白金触媒 20 wt% を担持したカーボンブラック 85 部の混和物を作成し、この混和物 100 部に対して石油ナフサを液状潤滑剤として 160 部混入した外は製造例 1 と同様にし、厚さ 70 μm のシート①を得た。

又これとは別に製造例 1 と同様にして PTFE 粉末 15 % とカーボンブラック 85 % よりなる厚さ 0.4 mm のシート①を用意し、前記シート①を該シート①に重ねた後、更に圧延して全厚さが 0.2 mm のシートとした。該シートは次いで加熱減圧乾燥することにより上記液状潤滑剤を完全状態に除去して電極材料②とした。

一方、製造例 2 と同様にして酸化ルテニウム一酸化イリジウムの混合粉末 93 % と PTFE 7 % の陽極用電極材料②を準備した。

次に前記電極材料②におけるシート①側および電極材料②の片面に弗素系イオン交換樹脂溶液(米国オールドリッチケミカル社製)を塗布し

04

連続化された状態のポリテトラフルオロエチレン樹脂による多孔質膜材において少くとも前記微小結節部に導電性物質粉末を含有させたものであるから該導電性物質粉末の脱落を有効に防止し、然してこのような膜材に対して適当な剛性を有する多孔質材を接着一体化させることにより強度的に優れた給電体若しくは給電体と電極-膜接合体を一体化構造として接触関係を良好に保持し、高性能にして接合体の損傷を防止し、耐用性の高いガス及び液透過性電極用材料を提供し得るものであつて、工業的にその効果の大きい発明である。

4. 図面の簡単な説明

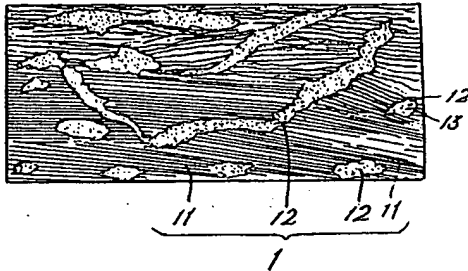
図面は本発明の技術的内容を示すものであつて、第 1 図は本発明における膜材の組織を拡大して示した平面的説明図、第 2 図はその断面的説明図である。

然してこれらの図面において、1 は膜材、2 は層状体、11 は微小結節部、12 は微細繊維、13 は導電性物質粉末を示すものである。

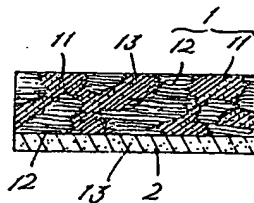
手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年5月26日

第 1 図



第 2 図



補 正 の 内 容

1. 本願明細書中第14頁3行目中に「陽極側にIr、Ruを」とあるのを「陽極側にIr-Ptを」と訂正する。
2. 同15頁「第1表」を以下の如く訂正する。

温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	本発明法	従来法 (黒鉛電極)
75℃	20 A/dm ²	1.25	2.45
常温	60 A/dm ²	1.60	2.90

3. 同17頁1行目から3行目までの記載を以下の如く訂正する。

「薄い被膜を形成させてからこれらの面を別に準備されたイオン交換膜側にして、アルミ箔／カーボンペーパー（呉羽化学社製№790、1mm厚）／電極材料①／膜／電極材料②／Ptメッキしたエキスパンドチタン／アルミ箔の順に積層し、」

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第118934号

2. 発明の名称

ガス及び液透過性電極用材料

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

名 称 工 業 技 術 院 長 他1名

4. 代 理 人

(1) 工業技術院長の復代理人

東京都港区虎ノ門1丁目18番1号・第10森ビル
(5897) 白 川 一 一

(2) ジャパンゴアテックス株式会社の代理人

東京都港区虎ノ門1丁目18番1号・第10森ビル
(5897) 白 川 一 一

5. 補正の対象

明 細 書

6. 補正の内容

別紙の通り